

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520100153638

UDC \_\_\_\_\_

厦门大学

博 士 学 位 论 文

由烯基钼卡拜合成钼杂环化合物的研究

Synthesis of Osmacycles from Osmium Alkenylcarbyne  
Complexes

陈 金 香

指导教师姓名: 夏海平 教 授

张 弘 副教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2013 年 9 月

论文答辩日期: 2013 年 9 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2013 年 8 月



**Synthesis of Osmacycles from Osmium Hydride Alkenylcarbyne  
Complexes**

**A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of  
the Requirements for the Degree of Doctor Philosophy**

**By**

**Jinxiang Chen**

**Supervised by**

**Prof. Hai-Ping Xia  
Asso. Prof. Hong Zhang**

**Department of Chemistry**

**Xiamen University**

**Nine, 2013**

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

## 目 录

中文摘要 .....	I
英文摘要 .....	III

## 第一章 绪论

1.1 烯基卡拜 .....	1
1.1.1 烯基卡拜的合成方法 .....	1
1.1.2 烯基卡拜的反应性研究 .....	6
1.2 金属杂环 .....	11
1.2.1 金属配位联烯 .....	11
1.2.2 金属苯 .....	16
1.2.3 含环内金属杂累积多重键化合物 .....	21
1.3 键伸缩异构和自旋异构 .....	23
1.3.1 键伸缩异构 .....	23
1.3.2 自旋异构 .....	25
1.4 本论文的选题依据与主要内容 .....	28
1.5 参考文献 .....	30

## 第二章 烯基钼卡拜化合物的合成

2.1 前言 .....	41
2.2 结果与讨论 .....	42
2.3 小结 .....	55
2.4 实验部分 .....	55
2.5 参考文献 .....	60

## 第三章 由烯基钼卡拜合成钼呋喃、钼配位联烯和钼苯

3.1 前言 .....	63
3.2 结果与讨论 .....	65
3.2.1 钌呋喃化合物的合成 .....	65
3.2.2 钌配位联烯的合成和表征 .....	75
3.2.3 含金属氢丁烯基卡拜向金属苯的转化反应 .....	79
3.2.4 氰助丁烯基卡拜向金属苯转化的机理研究 .....	85
3.3 小结 .....	96
3.4 实验部分 .....	96
3.5 参考文献 .....	108

## 第四章 钌氮杂环己二烯的合成及其物理化学性质研究

4.1 前言 .....	113
4.2 结果与讨论 .....	113
4.2.1 [4+2]环加成法合成钌氮杂环己二烯 .....	113
4.2.2 钌氮杂环己二烯与其异构体相互转化的研究 .....	121
4.2.3 钌氮杂环己二烯的反应性研究 .....	130
4.2.4 烯基卡拜化合物与氰乙酰胺的反应 .....	143
4.3 小结 .....	147
4.4 实验部分 .....	148
4.5 参考文献 .....	155

## 第五章 含环内金属杂累积多重键化合物的合成与表征

5.1 前言 .....	158
5.2 结果与讨论 .....	159
5.2.1 钌吡啶盐与酸性试剂的反应 .....	159
5.2.2 含环内金属杂累积多重键多环化合物的合成与表征 .....	166
5.2.3 含环内金属杂累积多重键单环化合物的合成 .....	174
5.3 小结 .....	186
5.4 实验部分 .....	186

5.5 参考文献 .....	198
----------------	-----

## 第六章 论文的创新性和展望

6.1 论文的创新性 .....	201
------------------	-----

6.2 研究工作展望 .....	201
------------------	-----

附录一：论文中所涉及的反应 .....	203
---------------------	-----

附录二：论文中部分新化合物的单晶结构(22 种) .....	206
--------------------------------	-----

附录三：博士期间发表和交流的论文 .....	208
------------------------	-----

厦门大学博硕

# CONTENTS

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
----------------------------------	---

<b>Abstract in English</b> .....	III
----------------------------------	-----

## Chapter 1 Introduction

<b>1.1 Alkenylcarbyne</b> .....	1
1.1.1 Synthetic Methods of Alkenylcarbynes .....	1
1.1.2 Reactivity of Alkenylcarbynes .....	6
<b>1.2 Metallacycles</b> .....	11
1.2.1 $\eta^2$ -Allene-Coordinated Metallacycles .....	11
1.2.2 Metallabenzenes .....	16
1.2.3 Metallacycles with Metal-Containing Cumulative Multiple Bonds .....	21
<b>1.3 Bond-Stretch Isomerism and Spin-State Isomerism</b> .....	23
1.3.1 Bond-Stretch Isomerism .....	23
1.3.2 Spin-State Isomerism .....	25
<b>1.4 Scheme and Objective of the Dissertation</b> .....	28
<b>1.5 References</b> .....	30

## Chapter 2 Synthesis of Osmium Alkenylcarbyne

<b>2.1 Introduction</b> .....	41
<b>2.2 Results and Discussion</b> .....	42
<b>2.3 Conclusions</b> .....	55
<b>2.4 Experimental Section</b> .....	55
<b>2.5 References</b> .....	60

## Chapter 3 Synthesis of Osmafuran, $\eta^2$ -Allene-Coordinated



## **Metallacycles, and Metallabenzenes from Osmium Alkenylcarbynes**

<b>3.1 Introduction</b> .....	63
<b>3.2 Results and Discussion</b> .....	65
3.2.1 Synthesis of Osmafuran .....	65
3.2.2 Synthesis of $\eta^2$ -Allene-Coordinated Osmacycles .....	75
3.2.3 The Conversion of Hydrido-Butenylcarbyne Complex to Metallabenzenes .....	79
3.2.4 The Proposed Mechanism for the Conversion of Hydrido- Butenylcarbyne Complex to Metallabenzenes with the Aid of Nitriles .....	85
<b>3.3 Conclusions</b> .....	96
<b>3.4 Experimental Section</b> .....	96
<b>3.5 References</b> .....	108

## **Chapter 4 Synthesis of Metal-Azaacyclohexadienes and Study of their Physical and Chemical Properties**

<b>4.1 Introduction</b> .....	113
<b>4.2 Results and Discussion</b> .....	113
4.2.1 Synthesis of Metal-Azaacyclohexadienes by [4+2] Cycloaddition .....	113
4.2.2 Isomerism Study of Osmium-Azaacyclohexadienes .....	121
4.2.3 The Reactivity of Osmium-Azaacyclohexadienes .....	130
4.2.4 The Reaction of Alkenylcarbyne with Cyanoacetamide .....	143
<b>4.3 Conclusions</b> .....	147
<b>4.4 Experimental Section</b> .....	148
<b>4.5 References</b> .....	155

## **Chapter 5 The Synthesis and Characterization of Metallacycles with Metal-Containing Cumulative Multiple Bonds**

<b>5.1 Introduction</b> .....	158
-------------------------------	-----

<b>5.2 Results and Discussion</b> .....	159
5.2.1 The Reaction of Osmapyridinium with Acid.....	159
5.2.2 The Synthesis and Characterization of Osmium Polycyclic Complexes with Metal-Containing Cumulative Multiple Bonds .....	166
5.2.3 The Synthesis and Characterization of Osmium Monocyclic Complexes with Metal-Containing Cumulative Multiple Bonds .....	174
<b>5.3 Conclusions</b> .....	186
<b>5.4 Experimental Section</b> .....	186
<b>5.5 References</b> .....	198

## **Chapter 6 Innovation and Future Work**

<b>6.1 Innovations</b> .....	201
<b>6.2 Future Work</b> .....	201

<b>Appendix 1: The Reaction of the Dissertation</b> .....	203
-----------------------------------------------------------	-----

<b>Appendix 2: Crystal Structures of the Dissertation</b> .....	206
-----------------------------------------------------------------	-----

<b>Appendix 3: Publications from PhD Work</b> .....	208
-----------------------------------------------------	-----

## 摘 要

过渡金属杂环化合物因其独特的分子结构、化学活性以及潜在的应用价值,在金属有机化学中占有重要的地位。因此,对过渡金属杂环化合物合成方法学及反应化学的研究是金属有机化学领域备受关注的热点研究。本论文以含烯基钌卡拜为起始物,合成了一系列结构新颖的钌杂单环及钌杂稠环化合物,并对它们进行系统表征。结合关键中间体的捕捉、理论计算等手段深入研究了相关反应机理,为含金属-碳多重键杂环化合物的合成方法学研究提供新思路。全文共分为六章:

第一章为绪论,结合本论文主要内容,分别总结了烯基卡拜、金属配位联烯、金属苯和含累积多重键金属杂环化合物的研究进展;阐述了键伸缩异构和自旋异构的研究现状;此外,还简述了论文的主要设想和目的。

第二章主要研究了烯基钌卡拜的合成方法。通过烯基卡拜 **2-1** 在三乙胺作用下,发生 P-C 键断裂合成不含季磷取代基的烯基卡拜 **2-2**。另外,利用  $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  与  $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$  反应,合成了具有高反应活性的烯基钌卡拜 **2-5**。

第三章主要研究钌呋喃、联烯 $\eta^2$ -配位钌杂环化合物和钌苯的合成。烯基卡拜 **2-2** 和 **2-5** 均能与丙炔酸甲酯反应得到钌呋喃化合物。而 **2-5** 与过量氰类试剂在回流条件下可发生多重脱氢生成金属苯。分离了反应的关键中间体,经表征证实为环状金属配位联烯,从而明晰了丁烯基卡拜经多重脱氢向金属苯转化的反应机理。

第四章主要研究烯基钌卡拜化合物与氰类试剂的[4+2]环加成反应。烯基卡拜 **2-5** 与 2-氰基苯甲醛可发生[4+2]关环反应生成钌氮杂环己二烯 **4-1**。在氧化剂协助下, **4-1** 可转化为含环内金属杂累积多重键化合物 **4-2**,而在还原剂协助下, **4-2** 可转变回 **4-1**。单晶表征数据表明两者结构相似,区别主要在于钌氮键键长以及钌氮碳键角的不同。磁性和 NMR 数据表明 **4-1** 为顺磁性物质, **4-2** 为抗磁性物质。推测 **4-1** 与 **4-2** 可能为一对自旋异构体。进一步的研究发现, **4-1** 和 **4-2** 在加热条件下均可发生  $\gamma$ -C 上氢迁移,生成钌吡啶盐 **4-3**。此外, **2-5** 与氰乙酰胺[4+2]环加成产物也同样可转化为含环内金属杂累积多重键化合物。

第五章主要合成了一系列含环内金属杂累积多重键的单环及稠环化合物。化

合物 **4-3** 与过量硝酸的反应, 生成含环内锇氮杂累积多重键 ( $\text{Os}\equiv\text{N}=\text{C}$ ) 化合物 **5-3**。而 **5-3** 在盐酸或氢碘酸协助下可发生金属杂累积双键在环内的迁移生成含金属累积双键  $\text{M}=\text{C}=\text{C}$  的化合物 **5-4** 和 **5-5**。此外, 还研究了 **2-5** 与其他氰类试剂的反应, 获得多种含金属杂累积多重键的锇杂单环配合物。

第六章总结了本论文研究工作的创新性, 并对后续的工作进行了展望。

**关键词:** 烯基卡拜; 金属配位联烯; 金属苯; 自旋态转变异构; 累积多重键

## Abstract

Transition-metal-containing metallacycles play an important role in modern organic chemistry research, because of their special structures, chemical activities, physical properties and potential applications. In this dissertation, a number of novel osmium monocyclic and polycyclic complexes were prepared starting from alkenylcarbynes. The related mechanisms of these reactions have also been thoroughly studied. In addition, several key intermediates of the reaction have been isolated and structurally characterized. This dissertation consists of the following six chapters:

In chapter 1, the synthetic methods and reactivities of alkenylcarbynes are summarized. The research progress of  $\eta^2$ -allene-coordinated metallacycles, metallabenzenes, metallacycles with metal-containing cumulative multiple bonds, spin-state isomerism are reviewed respectively. In addition, the research objectives of this dissertation are presented.

In chapter 2, the synthesis of two alkenylcarbynes has been demonstrated. In presence of  $\text{NEt}_3$ , an osmium-hydride-alkenylcarbyne complex without phosphonium group was obtained by the cleavage of P–C bond in complex **2-1**. In addition, the synthesis of an osmium-hydride-alkenylcarbyne complex **2-5** from the reaction of  $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  with  $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$  is also described.

In chapter 3, the synthesis of osmafurans,  $\eta^2$ -allene-coordinated metallacycles, and metallabenzenes is described. The osmafurans can be obtained from the reaction of methyl propiolate with osmium-alkenylcarbyne complexes **2-2** or **2-5**. However, the reaction of **2-5** with excess nitriles under refluxing produces metallabenzenes, which open up a new approach to metallabenzenes. The key intermediates in the conversion of osmium-alkenylcarbyne complex to metallabenzenes have also been isolated and structurally characterized. Detailed mechanisms of the conversions have been investigated with the aid of density functional theory (DFT) calculations. DFT calculations suggest that the high stability of the carbonyl coordinated complexes in the conversion inhibits the further transformation to metallabenzene product.

However, the transformation is both kinetically and thermodynamically favorable in the presence of relatively weaker nitrile ligand, which is consistent with the experimental conversion of **2-5** to **3-5** via  $\eta^2$ -allene-coordinated osmium intermediates **3-6**.

In chapter 4, the [4+2] cycloaddition reactions of osmium-alkenylcarbyne complex have been studied experimentally. The [4+2] cycloaddition product **4-1** can be obtained from the reaction of **2-5** with 2-cyanobenzaldehyde. With the aid of oxidant, **4-1** can transform to **4-2**, which can transform to **4-1** in presence of reductant. The X-ray diffraction characterization confirmed complex **4-1** and **4-2** differ only in the Os–N bond length. However, the magnetic measurements suggest the two complexes are in different spin-state. The two novel complexes may be recognized as spin state isomers. Similar product can also be isolated from the reaction of **2-5** with cyanoacetamide. In addition, **4-1** and **4-2** can undergo the  $\gamma$ -hydrogens migration to form the new polycyclic complex with metal-containing cumulative multiple bond.

In chapter 5, the synthesis of monocyclic and polycyclic complexes with metal-containing cumulative multiple bonds is described. The reaction of complex **4-3** with excess  $\text{HNO}_3$  obtains complex **5-3**, which contains an interesting  $\text{Os} \leftarrow \text{N}=\text{C}$  unit within the metallacycle. The shift of the cumulative multiple bond within the metallacycles can be achieved by the reaction of **5-3** with hydrochloric acid or hydriodic acid. In addition, other novel metallacycles containing the cumulative multiple bond can be isolated from the reaction of **2-5** with other cyanide reagents.

In chapter 6, the innovation of the dissertation is concluded and the prospect of this research is presented.

**Keywords:** Alkenylcarbyne;  $\eta^2$ -allene-coordinated metallacycle; Metallabenzene; Spin-state isomer; cumulative multiple bond

## 第一章 绪论

金属有机化学是有机化学和无机化学交叠的一门分支学科,主要研究含有金属(包括类金属)和碳原子成键的有机金属化合物的合成及化学反应等诸多问题。其发展突破了传统有机化学和无机化学的界限,与理论化学、合成化学、催化化学、结构化学、生物无机化学、高分子化学等紧密相关,成为近代化学前沿研究领域之一。

过渡金属指元素周期表中 d 区的一系列金属元素,由于具有未充满的价层 d 轨道,很容易接受电子以达到 16 或 18 电子的稳定状态而形成配合物。当配合物需要价层 d 轨道参与杂化时, d 轨道上的电子就会发生重排,有些元素重排后可以使电子完全成对,这类物质称为反磁性物质。相反,当价层 d 轨道不需要重排,或重排后还有单电子时,生成的配合物则为顺磁性。

金属有机化学的研究包括金属有机试剂参与的有机合成、金属参与或催化的有机化学反应、不对称合成与催化、金属络合物结构与性质等前沿及交叉科学领域。因此,金属有机化学领域的最新发展和未来态势一直以来受到金属有机化学、材料化学、有机合成化学和理论化学等领域研究者的广泛关注,已发展成为化学领域的最活跃最富有生命力的学科之一。

以下将对本论文中涉及到的几类金属有机化合物做简要介绍:

### 1.1 烯基卡拜

金属卡拜是指含  $M\equiv C$  键的金属有机化合物,因其可作为金属有机或有机反应的催化剂或试剂而受到广泛关注<sup>[1]</sup>。烯基卡拜<sup>[2]</sup> ( $L_nM\equiv C-CR^1=CR^2R^3$ ) 作为一类特殊的金属卡拜化合物,由于引入了一个共轭烯基,其与活性试剂的作用位点呈现多样化。较之金属卡拜化合物,烯基卡拜成功分离表征的例子较少,对它的反应性研究还处于探索阶段。以下将对烯基卡拜的研究进展进行总结。

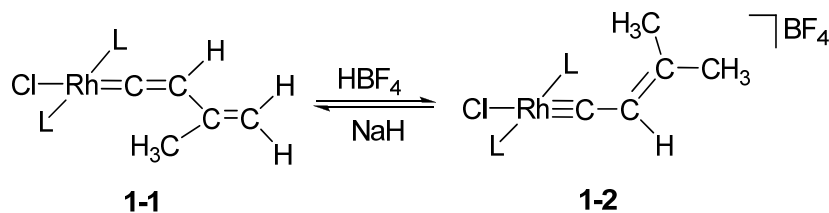
#### 1.1.1 烯基卡拜的合成方法

烯基卡拜的合成和表征是金属卡拜化学的重要组成部分。到目前为止,已发展了一些烯基卡拜的合成方法,涉及的过渡金属包括:钨,铼,钼,钽,铌。已报道的烯基卡拜的合成方法大致可分为以下几类:

## (1) 金属烯基亚乙烯或亚丙二烯质子化反应

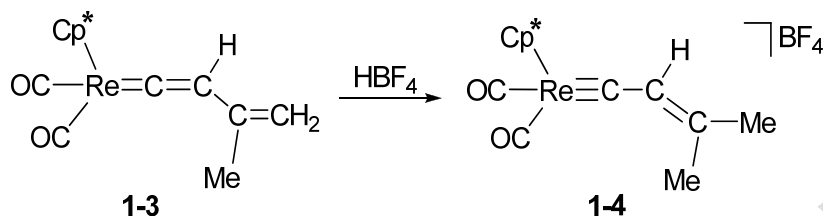
1992 年, Werner 等<sup>[3]</sup>实现了烯基铑亚乙烯化合物 **1-1** 与烯基铑卡拜化合物 **1-2** 在酸碱作用下的相互转化 (Scheme 1.1)。

Scheme 1.1



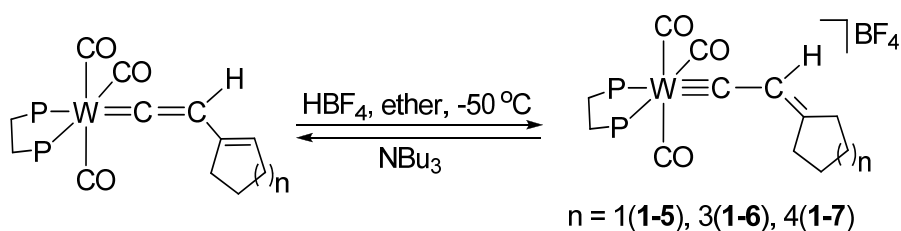
1994年, Casey等<sup>[4]</sup>报道了铼亚乙烯化合物**1-3**在HBF<sub>4</sub>作用下, C<sub>δ</sub>发生质子化反应, 得到烯基铼卡拜化合物**1-4**。

Scheme 1.2



1996 年, Gimeno 等<sup>[5,6]</sup>报道烯基钨亚乙烯化合物与酸作用, 烯基末端碳原子质子化得到烯基钨卡拜化合物 **1-5-1-7** (Scheme 1.3)。

Scheme 1.3





Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕